

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-076838

(43)Date of publication of application : 30.03.1993

(51)Int.Cl.

B05D 7/24

B05D 1/02

B05D 3/00

C01B 33/12

G11B 7/26

H01L 21/316

(21)Application number : 03-241754

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD  
MORITA KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 20.09.1991

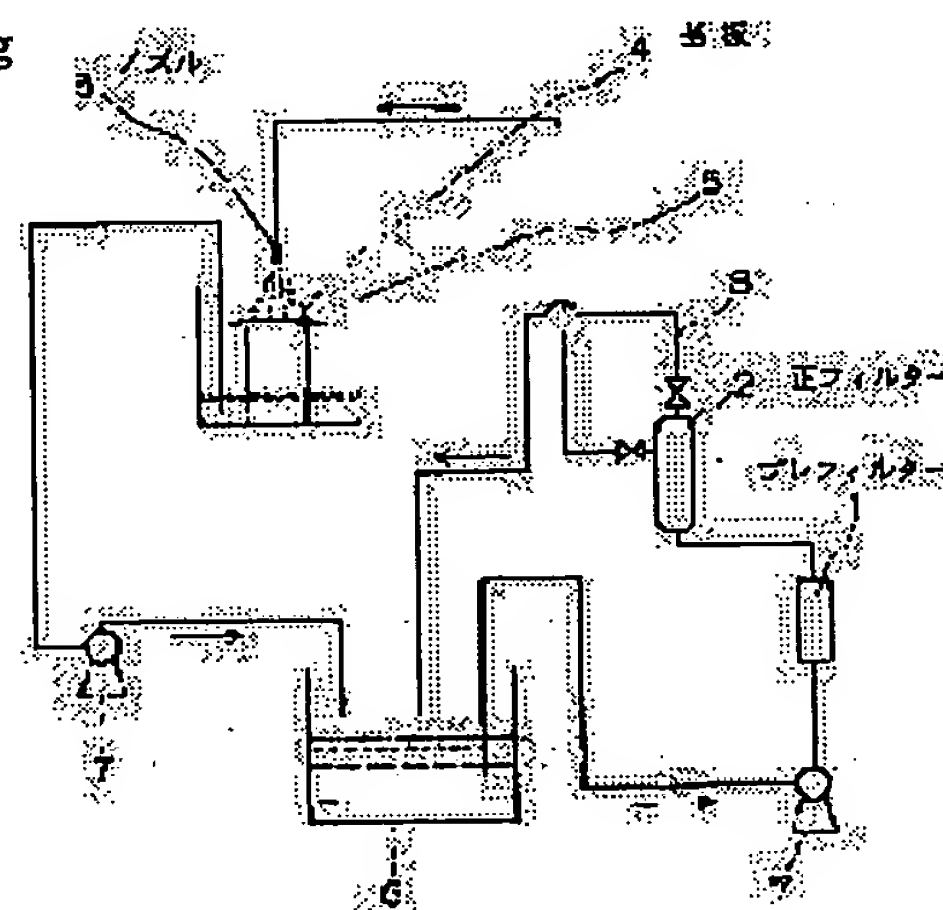
(72)Inventor : KAWAHARA HIDEO  
INO JUICHI  
TAKEMURA KAZUO  
TATENO TOSHIO  
KAWASAWA YOSHIO  
OKADA SHOJI

## (54) FORMATION OF SILICON DIOXIDE FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To further reduce the size of particles present on a formed SiO<sub>2</sub> film as well as the number of the particles by forming a silicon dioxide film only from an aqueous solution of hydrofluorosilicic acid immediately after filtering.

**CONSTITUTION:** An aqueous solution of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> saturated with SiO<sub>2</sub> and having an Al piece immersed therein is prepared in a H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> aqueous solution tank 6 and filtered through a prefilter 1 and a main filter 2 (ultrafiltration type filter) to be emitted to a substrate 4 from a nozzle 3. As the nozzle 3, an external mixing type two-fluid nozzle is used and the substrate 4 is placed in parallel to a floor surface at a place 10cm below the nozzle. The aqueous solution of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> coming into contact with the substrate to scatter is accumulated on the bottom of a film forming chamber 5 and sent to the H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> aqueous solution tank 6 by a water pump 7 and again filtered through the two-stage filters to be emitted from the nozzle.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.06.2000

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] The water solution of the silicofluoric acid which contains a silicon dioxide in supersaturation is contacted in a substrate. In case the silicon-dioxide film is formed in said substrate front face, the water solution of the silicofluoric acid which contains a (b) silicon dioxide in supersaturation it filters through a filter — having — (\*\*) — the formation approach of the silicon-dioxide film characterized by blowing off from a nozzle so that the water solution after filtration may hit said substrate front face, accumulating the water solution which dispersed after contacting said (Ha) substrate, and being again returned to the process of (b).

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] By the water solution of the silicofluoric acid ( $H_2SiF_6$ ) which contains a silicon dioxide ( $SiO_2$ ) in supersaturation, this invention is  $SiO_2$  on a substrate. It is related with the approach of forming the film. In more detail, it sets in fields, such as an optical disk and Si semiconductor device, and is the useful adhesion  $SiO_2$ .  $SiO_2$  with few particles It is related with the approach of forming the film on a substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art]  $SiO_2$   $H_2SiF_6$  included in supersaturation When forming  $SiO_2$  film in a substrate front face using a water solution, it is usually  $H_2SiF_6$  about a substrate. It is carried out by the approach immersed in a water solution.  $SiO_2$  on the front face of a substrate immersed by this approach It is concurrent with membranous deposit and growth, and is  $SiO_2$  in a water solution. A spherical particle deposits and grows and it is this grown-up  $SiO_2$ .  $SiO_2$  by which the particle has grown to be a substrate front face Deposition is carried out on the film and it is  $SiO_2$ . It combines with the film and is  $SiO_2$ .  $SiO_2$  to which the particle (henceforth particle) adhered The film may be formed. Such  $SiO_2$  As for the film, white \*\* also brings about a \*\*-like appearance.

[0003] Then, in order to control adhesion of such particle, it is  $H_2SiF_6$  in a substrate immersion tub from the former. It is  $H_2SiF_6$  by drawing and the filter with a pump in some water solutions.  $H_2SiF_6$  of returning to a substrate immersion layer again after filtering a water solution The method which carries

out cycle filtration of the water solution is taken (JP,63-65621,B).

[0004] In this case, the thing whose average aperture of a filter clogging of a filter is considered and is 1.2-1.5 micrometers, Circulating flow quantitative ratio ( $Q1 / Q2$ ) (however,  $Q1$  expresses the flow rate (a part for liter/) which passes and circulates through the filter of  $H2 SiF6$  water solution)  $Q2$  All  $H2 SiF(s)6$  contained in equipment the amount of water solutions (liter) — expressing — it is supposed that the conditions for 0.03-0.05/are desirable. It is  $SiO2$  to the front face of for example, the glass for liquid crystal displays at this condition. The film is formed and the attempt which prevents that alkali ion is eluted from glass has been made.

[0005] However, it is  $SiO2$ , removing particle by said approach. On the film formed even if it formed the film, it is a mean diameter 0.1-0.4. About 3000-6000 particle of  $\mu m$  exists in the substrate of the magnitude of for example, 100mm phi.  $SiO2$  used as the insulator layer of Si semiconductor device, or water absorption of a plastics optical disk substrate front face or the moisture permeation prevention film With the film, it is particle size 0.2. Since the particle more than  $\mu m$  serves as a failure practically, there is a problem of trouble arising in circuit formation of a semiconductor device by said particle, or becoming the cause of light scattering in exposure or a plastics optical disk substrate.

[0006] Moreover, above  $H2 SiF6$  By the approach of carrying out cycle filtration of the water solution, a water solution with little particle after filtration is mixed with the water solution (water solution with many [ since time amount has passed after filtration ] particle which deposited and grew in the water solution) which has already piled up in a substrate immersion layer, and it is  $SiO2$  to a substrate front face in it. In order to deposit the film, there is a limitation also in reduction of the number of particle. For this reason, the amount of cycle filtration is increased remarkably, although filling the inside of a substrate immersion tub with the water solution after filtration as much as possible also tried, the loading of a filter becomes early as a result, and it is smooth  $SiO2$ . Film formation was unrealizable.

[0007] Then, this invention persons are  $H2 SiF6$  immediately after filtration with a filter, as a result of repeating research wholeheartedly in view of such a situation. It is  $SiO2$  only with a water solution.  $SiO2$  formed by forming the film It found out that magnitude of the particle which exists on the film was made smaller, and the number could be lessened more.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Namely, this invention contacts in a substrate the water solution of the silicofluoric acid which contains a silicon dioxide in supersaturation. In case the silicon-dioxide film is formed in said substrate front face, the water solution of the silicofluoric acid which contains a (b) silicon dioxide in supersaturation it filters through a filter — having — (\*\*) — it blows off from a nozzle so that the water solution after filtration may hit said substrate front face, and the water solution which dispersed after contacting said (Ha) substrate is accumulated, and it is related with the formation approach of the silicon-dioxide film characterized by being again returned to the process of (b).

[0009]

[An operation and an example]  $SiO2$  used for this invention  $H2 SiF6$  included in supersaturation What is used from the former can be used as a water solution, for example, it is  $H2 SiF6$ . Concentration 1.5-4.0.  $H2 SiF6$  which are a mol/liter A water solution is used. Furthermore, it is  $SiO2$  by membrane formation.  $H3 BO3$  for recovering it, when a degree of supersaturation falls A water solution,  $AlCO3$  water solution, or the piece of aluminum is added.

[0010]  $SiO2$   $H2 SiF6$  included in supersaturation There is an approach by the temperature gradient as other methods of dealing in a water solution. For example,  $H2 SiF6$  Receiving  $SiO2$  Since it dissolves so well that temperature is low, solubility is  $H2 SiF6$ . The temperature of a water solution is made to fall, and it is usually made 0 degree C or less, and is  $SiO2$ . You make it dissolve.  $H2 SiF6$  which was made to dissolve even in an abbreviation saturation state and was adjusted The temperature of a water solution is made to rise and it considers as a supersaturation condition. The temperature made to rise has desirable 60 degrees C or less in consideration of volatilization of the component in a solution. According to this approach, they are said piece of aluminum, and  $H3 BO3$ . It can deal in target processing liquid, without needing additives, such as a water solution, in any way.

[0011]  $SiO2$  A polycarbonate disk, an acrylic resin disk, etc. which are used as an example of the

substrate which forms the film as Si wafer used for a semiconductor device, for example, a GaAs wafer, a thin film transistor, and a plastics optical disk substrate are raised.

[0012] With the approach of this invention, it is said  $\text{SiO}_2$ .  $\text{H}_2$   $\text{SiF}_6$  included in supersaturation In order that a water solution may decrease the particle generated in the water solution, it is filtered through a filter.

[0013] As said filter, a very common sheet-like filter, a Millipore filter, or an ultrafiltration method filter is raised. As the quality of the material of said sheet-like filter or a Millipore filter, it is  $\text{SiO}_2$ . The product made from plastics to which the film cannot adhere easily is desirable, and the thing made from Teflon is effective especially.

[0014] As an example of the ultrafiltration method filter used by this invention, Mike Rosa SR-205 by Asahi Chemical Industry Co., Ltd. etc. can use effectively. This thing is the hollow filament-like film, and the distribution of an aperture is very small sharp and it is the microfilter excellent in chemical resistance. The membranous cross section is making network structure with it for the internal surface and the outside surface. [ there is uniform pore with a membranous circular front face innumerable, it is the smooth film, and homogeneous from an internal surface to an outside surface ] The membranous void content has permeable ability with the expensive film for those with 75%, and this high void content. A particle small to the pore which the particle in liquid received surface filtration by the pore on the front face of the film first, and bent down to pass under the front face is thickness 270 [ about ]. It is efficiently removed by the pore of the homogeneous detailed network structure of membrane until it results in a small particle. The bore of the hollow filament-like film is 0.7mm and die length of 353mm. It is a thing made of polyolefin resin, and what bundled this hollow filament-like fiber and was made into the shape of a pipe with a diameter of 60mm is used as a barrier filter.

[0015] The approach of filtration is a method with which the flow direction of a water solution and the direction of filtration go direct, a water solution is pressed fit to the centrum of the hollow filament-like film, and filtrate is discharged by the film front face through a water solution in parallel in the direction which intersects perpendicularly with a sink filter. Since a water solution is poured in parallel with a hollow filament-like film front face, the particle deposited on the filter front face strips off, and it is effective, and the blinding on the front face of the film can be pressed down as much as possible. the amount of initial filtered water — 10l. / min, and 2–25 degree C of kg/cm — it is — use operating pressure — 0.5–2.0kg/cm<sup>2</sup> it is .

[0016] Moreover, as filtration conditions, it is 0.6–2.0. The pre-filter and 0.4 which have the average aperture of membrane If filtration with the forward filter which has an average aperture below membrane is desirable and uses an ultrafiltration method filter especially as a forward filter, it is very effective for the number reduction of adhesion particle.

[0017]  $\text{H}_2$   $\text{SiF}_6$  which the number of particle reduced according to said process A water solution blows off from a nozzle so that a substrate front face may be hit, and  $\text{SiO}_2$  film is formed in a substrate front face. Before particle deposits in a water solution, as for the filtered water solution, it is desirable to make it blow off from a nozzle promptly.

[0018]  $\text{H}_2$   $\text{SiF}_6$  As a nozzle which makes a water solution blow off, a spray nozzle, a slit nozzle, etc. of a for example very common spreading mold are used.

[0019]  $\text{H}_2$   $\text{SiF}_6$  from a nozzle There is especially no limit in the spray velocity of a water solution, and they are about the same 20 m/sec as a high-speed spray from natural fall (gravity flow). You may be the rate of extent. In addition,  $\text{H}_2$   $\text{SiF}_6$  Considering scattering after a water solution hits a substrate, the direction near natural fall as much as possible is desirable. Although the substrate could be rotated depending on the configuration of a substrate, in the case of being monotonous, most of rotational existence and the relation of the number of adhesion particle was not admitted.

[0020] Moreover,  $\text{H}_2$   $\text{SiF}_6$  when blowing off from a nozzle and contacting a substrate About the temperature of a water solution, in the case of this invention, special conditions are not necessarily the need, 15 degrees C or more are desirable, and 30–40 degrees C or more are still more desirable. Furthermore about the ambient temperature at the time of a spray, it is  $\text{H}_2$   $\text{SiF}_6$ .  $\text{SiF}_4$  out of a water solution 40 degrees C or less are desired from the semantics which controls evaporation of gas.



[0021] H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> in which it dispersed after contacting a substrate at said process It is accumulated and a water solution is returned to the process again filtered with a filter. For example, H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> after blowing off towards the substrate arranged in the membrane formation chamber and hitting a substrate The bottom in a chamber is covered with a water solution, it minds piping, and is H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> again. It is returned to a water-solution tub.

[0022] Moreover, SiO<sub>2</sub> before filtration H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> included in supersaturation A water solution is savings \*\*\*\* H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub>. In order to decrease the number of particle which deposited in the water-solution tub, it is H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub>. The approach of carrying out cycle filtration of the water solution through a filter may be used together.

[0023] SiO<sub>2</sub> formed on a substrate of the direction for use of above this inventions The number of adhesion particle on the film can be decreased, for example, it is SiO<sub>2</sub> on Si wafer of the magnitude of 100mm phi. It is 0.2 when the film is formed. It is the adhesion particle of the magnitude more than mum About 100 It can carry out to below individual extent. Moreover, according to the approach of this invention, it is usually above good SiO<sub>2</sub> at the rate for 5 – 15A/. The film can be formed.

[0024] Next, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited to this example.

[0025] Using the equipment shown in example 1 drawing 1 , a 4 inch Si wafer is used as a substrate 4, and it is SiO<sub>2</sub> of thickness 5000A. The film was formed.

[0026] SiO<sub>2</sub> Saturated 3.0 H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> of a mol/liter Water solution (SiO<sub>2</sub> the concentration of 20g/l.) It is H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> about what was immersed in the temperature of 35 degrees C in 24g of aluminum pieces. It prepares by the water-solution tub 6. It is the average aperture 1.0 about this water solution. The pre-filter 1 (CCPJKC10 by Toyo Roshi Kaisha, Ltd.) and the average aperture 0.1 of mum It filters through the forward filter 2 (ultrafiltration method filter (Mike Rosa by Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)) of mum. 0.2 The substrate 4 was made to breathe out from a nozzle 3 by the flow rate for liter/for 10 to 15 hours.

[0027] As a nozzle 3, the diameter of a nozzle is 1.2mm. Using the two fluid nozzle of an external hybrid model, under the nozzle, on 10cm, the substrate was put so that it might become parallel, and it made the regurgitation rate in the nozzle outlet of a water solution average 3.0 m / second in the floor line at it. H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> which dispersed after contacting a substrate 4 The bottom of the membrane formation chamber 5 is piled up and a water solution is H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> by the conveying pump 7. After being sent to the water-solution tub 6 and being again filtered through two steps of filters, it was breathed out from the nozzle 3. The temperature of the ambient atmosphere at this time was 25 degrees C. On the other hand, the liquid by which particle was condensed in part with the ultrafiltration method filter passes along piping 8, and is H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub>. H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> to which it went to the tub 6 and the degree of supersaturation fell Particle is partially dissolved in a water solution.

[0028] Thus, obtained SiO<sub>2</sub> Class 100 after an ultrasonic washing machine washes a film covering Si wafer It is 0.2 within the following clean benches. When the particle more than mum was measured with glass disk surface-analysis equipment:(product made from Hitachi Engineering), particle 0.2 micrometers or more is 106. It was an individual.

[0029] Using the equipment shown in example of comparison 1 drawing 2 , a 4 inch Si wafer is used as a substrate 4, and it is H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub>. It is SiO<sub>2</sub> by the number reduction approach of adhesion particle which carries out cycle filtration of the water solution. The film was formed.

[0030] It sets to the membrane formation tub 10, and is SiO<sub>2</sub>. Saturated H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Concentration is 3.0. H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> of a mol/liter 24g is immersed in a water solution (SiO<sub>2</sub> the concentration of 20g/l., temperature of 35 degrees C) in the piece of aluminum, five Si wafers of the diameter of 4 inch are immersed in coincidence, and it is SiO<sub>2</sub> of thickness 5000A on Si wafer. The film was formed.

[0031] SiO<sub>2</sub> In case the film is formed, it is the average aperture 1.0 about H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> water solution. The pre-filter 1 (CCPJKC10 by Toyo Roshi Kaisha, Ltd.) and the average aperture 0.1 of mum It was made to circulate through the filter of the two-step method which consists of a forward filter 2 (ultrafiltration method filter (Mike Rosa by Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)) of mum. Moreover, all H<sub>2</sub> SiF(s)<sub>6</sub> The amount of water solutions (Q2) is 6l., and the amount of circulating flow (Q1) is 1.5. It was a part for

liter/and the circulating flow quantitative ratio ( $Q1 / Q2$ ) was 0.25/.

[0032] In addition, with the equipment shown in drawing 2 , it is sent to the rectification section of the membrane formation tub 10, and the hole of a straightening vane 9 is passed and it goes into the immersion section, and the water solution which passed the forward filter 2 overcomes the wall of the back immersion section, flows into a processing liquid controller, and is further sent to a pre-filter 1 via a conveying pump 7.

[0033] SiO<sub>2</sub> of a \*\*\*\*\* Si wafer The number of the particle on the front face of the film was measured like the example 1.

[0034] Consequently, 0.2 The particle more than  $\mu m$  is 210. Although having decreased sharply as compared with an individual and the conventional approach was admitted, it is per [ 100 / about ] diameter wafer of 4 inch. When carrying out individual extent from the general view made into one practical use level, it was still inadequate.

[0035] On the other hand, the result of an example 1 is 106. It is an individual and it turned out that the approach of an example 1 is very effective for reduction of the number of particle.

[0036]

[Effect of the Invention] As explained above, it is SiO<sub>2</sub> of this invention. H<sub>2</sub> SiF<sub>6</sub> with few [ according to the membranous formation approach ] particle filtered with the filter A water solution is blown off to a substrate and it is SiO<sub>2</sub>. Since the film is formed, it is SiO<sub>2</sub> with few adhesion particle. The film can be formed.

[0037] Therefore, SiO<sub>2</sub> of this invention It sets in fields, such as a plastics optical disk and Si semiconductor device, and the film formation approach is SiO<sub>2</sub>. It is very useful as an approach of forming the film.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view of the equipment used for the formation approach of the silicon-dioxide film of this invention.

[Drawing 2] It is the explanatory view of the equipment used in the example 1 of a comparison.

[Description of Notations]

1 Pre-filter

2 Forward Filter

3 Nozzle

4 Substrate

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-76838

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 7/24	3 0 2 B	8616-4D		
1/02	Z	8616-4D		
3/00	A	8616-4D		
C 0 1 B 33/12	C	6971-4G		
G 1 1 B 7/26	5 3 1	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-241754  
(22)出願日 平成3年(1991)9月20日

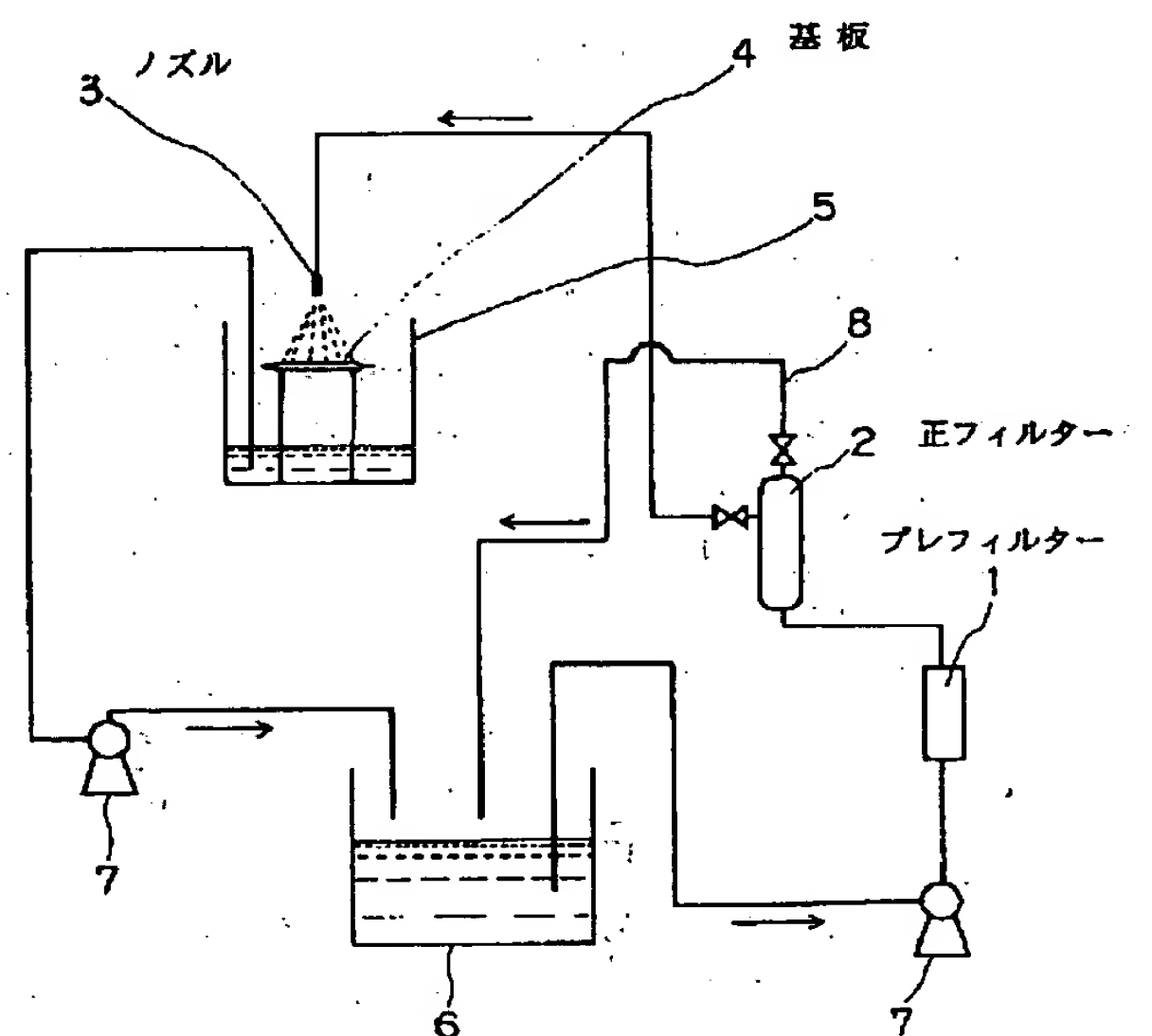
(71)出願人 000004008  
日本板硝子株式会社  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
(71)出願人 390024419  
森田化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区高麗橋2丁目6番10号  
(72)発明者 河原 秀夫  
大阪市中央区道修町三丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内  
(72)発明者 猪野 壽一  
大阪市中央区道修町三丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内  
(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外2名)  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二酸化ケイ素膜の形成方法

(57)【要約】

【目的】 付着二酸化ケイ素粒子の少ない二酸化ケイ素膜を基板表面に形成する。

【構成】 フィルターを介して濾過した二酸化ケイ素を過飽和に含むケイフッ化水素酸の水溶液をノズルから噴出させて基板表面に当て、前記基板表面に二酸化ケイ素膜を形成する。





(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化ケイ素を過飽和に含むケイフッ化水素酸の水溶液に基板を接触し、前記基板表面に二酸化ケイ素膜を形成する際に、

(イ) 二酸化ケイ素を過飽和に含むケイフッ化水素酸の水溶液が、フィルターを介して濾過され、

(ロ) 濾過後の水溶液が前記基板表面に当るようにノズルから噴出され、

(ハ) 前記基板と接触したのち飛散した水溶液が集積され、再度(イ)の工程に戻されることを特徴とする二酸化ケイ素膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )を過飽和に含むケイフッ化水素酸( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )の水溶液により、基板上に $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法に関する。さらに詳しくは、光ディスク、 $\text{Si}$ 半導体デバイスなどの分野において有用な付着 $\text{SiO}_2$ 粒子の少ない $\text{SiO}_2$ 膜を基板上に形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 $\text{SiO}_2$ を過飽和に含む $\text{H}_2\text{SiF}_6$ の水溶液を用いて基板表面に $\text{SiO}_2$ 膜を形成するばあい、通常基板を $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液に浸漬する方法で行なわれている。この方法では、浸漬した基板表面への $\text{SiO}_2$ 膜の析出・成長と並行して水溶液中に $\text{SiO}_2$ の球状粒子が析出・成長し、この成長した $\text{SiO}_2$ 粒子が基板表面に成長している $\text{SiO}_2$ 膜上に沈着し、 $\text{SiO}_2$ 膜と結合し、 $\text{SiO}_2$ 粒子(以下、パーティクルという)の付着した $\text{SiO}_2$ 膜が形成されるばあいがある。このような $\text{SiO}_2$ 膜は白くもり状の外観をもたらす。

【0003】そこで、このようなパーティクルの付着を抑制するため、従来より、基板浸漬槽中の $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液の一部をポンプで取出し、フィルターにより $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液を濾過したのち、再び基板浸漬層に戻すといった $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液を循環濾過する方式がとられている(特公昭63-65621号公報)。

【0004】このばあい、フィルターが目詰りを考え、フィルターは平均孔径が $1.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ のもの、循環流量比( $Q_1/Q_2$ )(ただし、 $Q_1$ は $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液のフィルターを通過して循環する流量(リットル/分)を表わし、 $Q_2$ は装置内に含まれる全 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液量(リットル)を表わす)は、 $0.03 \sim 0.05$ /分の条件が好ましいとされている。この条件でたとえば液晶表示用ガラスの表面に $\text{SiO}_2$ 膜を形成し、ガラスからアルカリイオンが溶出するのを防止する試みがなされてきている。

【0005】しかしながら、前記方法によってパーティクルを除去しながら $\text{SiO}_2$ 膜を形成しても、形成された膜上には平均粒径 $0.1 \sim 0.4 \mu\text{m}$ のパーティクルが、

2

たとえば $100\text{mm}$   $\phi$ の大きさの基板では $3000 \sim 6000$ 個程度存在する。 $\text{Si}$ 半導体デバイスの絶縁膜やプラスチック光ディスク基板表面の吸水または透湿防止膜として用いる $\text{SiO}_2$ 膜では、粒径 $0.2 \mu\text{m}$ 以上のパーティクルが実用上障害となるため、前記パーティクルによって半導体デバイスの回路形成に支障が生じたり、露光やプラスチック光ディスク基板における光散乱の原因となるという問題がある。

【0006】また、前記の $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液を循環濾過する方法では、濾過後のパーティクルの少ない水溶液が、すでに基板浸漬層内に滞留している水溶液(濾過後から時間が経過しているため、水溶液中で析出・成長したパーティクルの数が多い水溶液)と混合され、その中で基板表面に $\text{SiO}_2$ 膜を析出させるため、パーティクルの数の低減にも限界がある。このため循環濾過量を著しく増大させ、基板浸漬槽中をできるだけ濾過後の水溶液で満すことも試みたが、結果的にはフィルターの目づまりが早くなり、円滑な $\text{SiO}_2$ 膜形成は実現できなかった。

【0007】そこで、本発明者らはこのような状況に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、フィルターで濾過直後の $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液のみで $\text{SiO}_2$ 膜を形成することにより、形成される $\text{SiO}_2$ 膜上に存在するパーティクルの大きさをより小さくし、かつその数をより少なくしうることを見出した。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、二酸化ケイ素を過飽和に含むケイフッ化水素酸の水溶液に基板を接触し、前記基板表面に二酸化ケイ素膜を形成する際に、(イ) 二酸化ケイ素を過飽和に含むケイフッ化水素酸の水溶液が、フィルターを介して濾過され、(ロ) 濾過後の水溶液が前記基板表面に当たるようにノズルから噴出され、(ハ) 前記基板と接触したのち飛散した水溶液が集積され、再度(イ)の工程に戻されることを特徴とする二酸化ケイ素膜の形成方法に関する。

## 【0009】

【作用・実施例】本発明に用いる $\text{SiO}_2$ を過飽和に含む $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液としては、従来から用いられているものを使用することができ、たとえば $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 濃度 $1.5 \sim 4.0$ モル/リットルの $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液が使用される。さらに成膜により $\text{SiO}_2$ の過飽和度が低下したばあいにそれを回復させるための $\text{H}_3\text{BO}_3$ 水溶液、 $\text{AlCO}_3$ 水溶液あるいは $\text{Al}$ 片などが添加される。

【0010】 $\text{SiO}_2$ を過飽和に含む $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液をうる他の方法としては、温度差による方法がある。たとえば $\text{H}_2\text{SiF}_6$ に対する $\text{SiO}_2$ の溶解度は温度の低い程良く溶解するので、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ の水溶液の温度を低下せしめ、通常 $0^\circ\text{C}$ 以下にして $\text{SiO}_2$ を溶解せしめる。略飽和状態にまで溶解せしめて調整した $\text{H}_2\text{S}$

50

(3)

3

$\text{SiF}_6$  水溶液の温度を上昇せしめて過飽和状態とする。上昇せしめる温度は、溶液中の成分の揮発を考慮し60℃以下が望ましい。この方法によれば前記A1片、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  水溶液などの添加剤を何等必要とすることなしに、目的の処理液をうることができる。

【0011】 $\text{SiO}_2$  膜を形成する基板の具体例としては、たとえば半導体デバイスに用いられる $\text{Si}$  ウェハ、 $\text{GaAs}$  ウェハ、薄膜トランジスタ、プラスチック光ディスク基板として用いられるポリカーボネートディスク、アクリル樹脂ディスクなどがあげられる。

【0012】本発明の方法では、前記 $\text{SiO}_2$  を過飽和に含む $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液が、水溶液中に生成したパーティクルを減少させるため、フィルターを介して濾過される。

【0013】前記フィルターとしては、ごく一般的なシート状フィルター、ミリポアフィルターまたは限外濾過方式フィルターがあげられる。前記シート状フィルターまたはミリポアフィルターの材質としては、 $\text{SiO}_2$  膜が付着し難いプラスチック製が望ましく、中でもテフロン製のものが効果的である。

【0014】本発明で使用する限外濾過方式フィルターの一例としては、旭化成工業（株）製のマイクロザSR-205などが有効に利用できる。このものは中空糸状の膜で、孔径は極めて小さく分布がシャープであり、耐薬品性に優れたマイクロフィルターである。膜の表面は内表面、外表面ともに円形の均一なポアが無数にあり、平滑な膜で、膜の断面は内表面から外表面まで均質な網状構造をなしている。膜の空孔率は75%あり、この高い空孔率のために膜は高い透水性能を持っている。液中の微粒子ははじめに膜表面のポアで表面濾過を受け、表面をくぐり抜けたさらに小さい微粒子は、膜厚約270  $\mu\text{m}$ の均質な微細網状構造のポアにより、小さな微粒子にいたるまで効率よく除去される。中空糸状膜の内径は0.7mm、長さ353mmのポリオレフィン樹脂製のもので、この中空糸状繊維を束ねて直径60mmのパイプ状にしたものが、濾過フィルターとして使用される。

【0015】濾過の方法は、水溶液の流れの方向と、濾過の方向とが直行する方式であり、中空糸状膜の中空部へ水溶液を圧入し、膜表面に水溶液を平行に流しフィルターを通して濾過液は直交する方向に排出される。中空糸状膜表面に平行に水溶液が流されるためフィルター表面に堆積した粒子のはぎ取り効果もあり、膜表面の目詰まりを極力押さえることができる。初期濾過水量は10リットル/min・ $\text{kg}/\text{cm}^2$ ・25℃であり、使用操作圧は0.5～2.0 $\text{kg}/\text{cm}^2$ である。

【0016】また濾過条件としては0.6～2.0  $\mu\text{m}$ の平均孔径を有するプレフィルターと0.4  $\mu\text{m}$ 以下の平均孔径を有する正フィルターによる濾過が好ましく、とくに正フィルターとして限外濾過方式フィルターを用いると付着パーティクル数低減にきわめて効果的である。

4

【0017】前記工程によりパーティクル数が低減した $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液は、基板表面に当るようにノズルから噴出され、 $\text{SiO}_2$ 膜が基板表面に形成される。濾過された水溶液は、水溶液中にパーティクルが析出しないうちに速やかにノズルから噴出させるのが好ましい。

【0018】 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液を噴出させるノズルとしては、たとえばごく一般的な塗布型のスプレーノズルやスリットノズルなどが使用される。

【0019】ノズルからの $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液の噴出速度にとくに制限はなく、自然落下（自然流下）から高速スプレー並の20m/sec程度の速度であってもよい。なお、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液が基板に当たったのちの飛散を考えると、できるだけ自然落下に近い方が好ましい。基板の形状によっては、基板を回転させてもよいが、平板のばあいでは回転の有無と付着パーティクル数の関係はほとんど認められなかった。

【0020】またノズルから噴出され基板と接触するときの $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液の温度については、本発明のばあい特殊な条件が必要というわけではなく、15℃以上が好ましく、30～40℃以上がさらに好ましい。さらにスプレー時の雰囲気温度については、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液中から $\text{SiF}_4$  ガスの蒸発を抑制する意味から40℃以下が望まれる。

【0021】前記工程で基板に接触したのちの飛散した $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液は集積され、再度フィルターで濾過する工程に戻される。たとえば成膜チャンバー内に配した基板に向けて噴出され、基板に当たったのちの $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液は、チャンバー内の底に溜り、配管を介して再び $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液槽へ戻される。

【0022】また、濾過前の $\text{SiO}_2$  を過飽和に含む $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液が貯えられた $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液槽中に析出したパーティクルの数を減少させるため、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液をフィルターを介して循環濾過させる方法を併用してもよい。

【0023】前記のような本発明の用法により、基板上に形成される $\text{SiO}_2$  膜上の付着パーティクル数を減少させることができ、たとえば100mm  $\phi$ の大きさの $\text{Si}$  ウェハ上に $\text{SiO}_2$  膜を形成したばあい、0.2  $\mu\text{m}$ 以上の大きさの付着パーティクルを約100個程度以下にすることができる。また、本発明の方法によれば、通常5～15 A/分の速度で前記の良好な $\text{SiO}_2$  膜を形成しうる。

【0024】つぎに、本発明を実施例に基づき、さらに具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

#### 【0025】実施例1

図1に示す装置を用い、基板4として4インチ $\text{Si}$  ウェハを用い、厚さ5000Åの $\text{SiO}_2$  膜を形成した。

【0026】 $\text{SiO}_2$  を飽和した3.0モル/リットルの $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液（ $\text{SiO}_2$  濃度20g/リットル、温度35℃）にA1片24gを浸漬したものを $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水

(4)

5

溶液槽6にて調製し、この水溶液を平均孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ のプレフィルター1（東洋濾紙（株）製のCCPJ10）と平均孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ の正フィルター2（限外濾過方式フィルター（旭化成工業（株）製のマイクロザ））を介して濾過し、 $0.2$  リットル/分の流量でノズル3から基板4に $10\sim 15$ 時間吐出させた。

【0027】ノズル3としてはノズル径が $1.2\text{mm}$ の外部混合型の二流体ノズルを使用し、基板はノズルの下 $10\text{cm}$ に床面に平行になるように置き、水溶液のノズル出口での吐出速度を平均 $3.0\ \text{m/秒}$ とした。基板4に接触したのち飛散した $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液は成膜チャンバー5の底に集積され、送水ポンプ7により $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液槽6に送られ、再び2段のフィルターを介して濾過されたのち、ノズル3から吐出された。この時の雰囲気温度は $25^\circ\text{C}$ であった。一方、限外濾過方式フィルターにより、一部パーティクルが濃縮された液は、配管8を通過して $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 槽6へ行き、過飽和度の低下した $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液中でパーティクルは部分的に溶解する。

【0028】このようにしてえられた $\text{SiO}_2$ 膜被覆 $\text{Si}$ ウェハを超音波洗浄機で洗浄したのち、クラス100以下のクリーンベンチ内で $0.2\ \mu\text{m}$ 以上のパーティクルをガラス円板表面検査装置（日立エンジニアリング（株）製）で測定したところ、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上のパーティクルは106個であった。

#### 【0029】比較例1

図2に示す装置を用い、基板4として4インチ $\text{Si}$ ウェハを用い、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液を循環濾過する付着パーティクル数低減方法によって $\text{SiO}_2$ 膜を形成した。

【0030】成膜槽10において、 $\text{SiO}_2$ を飽和した $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 濃度が $3.0$  モル/リットルの $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液（ $\text{SiO}_2$ 濃度 $20\text{g/リットル}$ 、温度 $35^\circ\text{C}$ ）に $\text{Al}$ 片を $24\text{g}$ 浸漬し、同時に4インチ径の $\text{Si}$ ウェハ5枚を浸漬し、 $\text{Si}$ ウェハ上に厚さ $5000\text{\AA}$ の $\text{SiO}_2$ 膜を形成した。

【0031】 $\text{SiO}_2$ 膜を形成する際、 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液を、平均孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ のプレフィルター1（東洋濾紙（株）製のCCPJ10）および平均孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ の正フィルター2（限外濾過方式フィルター（旭化成工業（株）製のマイクロザ））からなる二段方式の濾過装

6

置を通して循環させた。また、全 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液量（ $Q_2$ ）は6リットルであり、循環流量（ $Q_1$ ）は $1.5$  リットル/分であり、その循環流量比（ $Q_1/Q_2$ ）は $0.25$ /分であった。

【0032】なお、図2に示す装置では、正フィルター2を通過した水溶液が成膜槽10の整流部に送られ、整流板9の孔を通過して浸漬部に入り、そののち浸漬部の壁を乗り越えて処理液調整部に流れ込み、さらに送水ポンプ7を経由してプレフィルター1に送られる。

10 【0033】えらえた $\text{Si}$ ウェハの $\text{SiO}_2$ 膜表面のパーティクルの数を実施例1と同様に計測した。

【0034】その結果、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上のパーティクルは210個と従来の方法に比較すると大幅に減少していることが認められたが、4インチ径ウェハ当たり約100個程度を一つの実用レベルとする一般的な見方からすれば、いまだ不充分であった。

【0035】一方、実施例1の結果は106個であり、実施例1の方法はパーティクルの数の低減にきわめて効果的であることがわかった。

20 【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の $\text{SiO}_2$ 膜の形成方法によれば、フィルターにより濾過されたパーティクル数の少ない $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 水溶液を基板に噴出し、 $\text{SiO}_2$ 膜を形成するので、付着パーティクル数の少ない $\text{SiO}_2$ 膜を形成することができる。

【0037】したがって、本発明の $\text{SiO}_2$ 膜形成方法は、プラスチック光ディスクや $\text{Si}$ 半導体デバイスなどの分野において $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法としてきわめて有用である。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二酸化ケイ素膜の形成方法に用いる装置の説明図である。

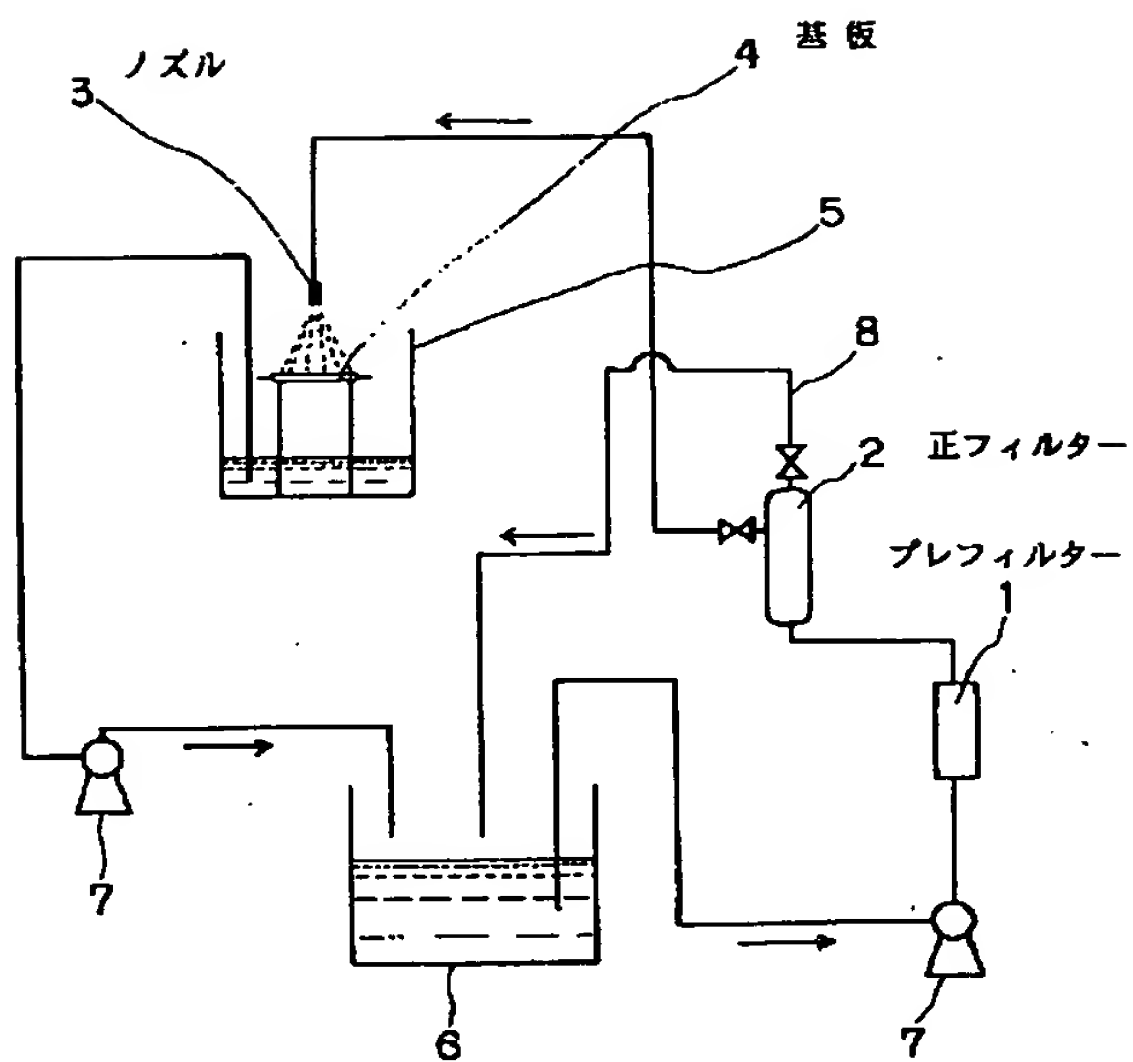
【図2】比較例1で用いた装置の説明図である。

【符号の説明】

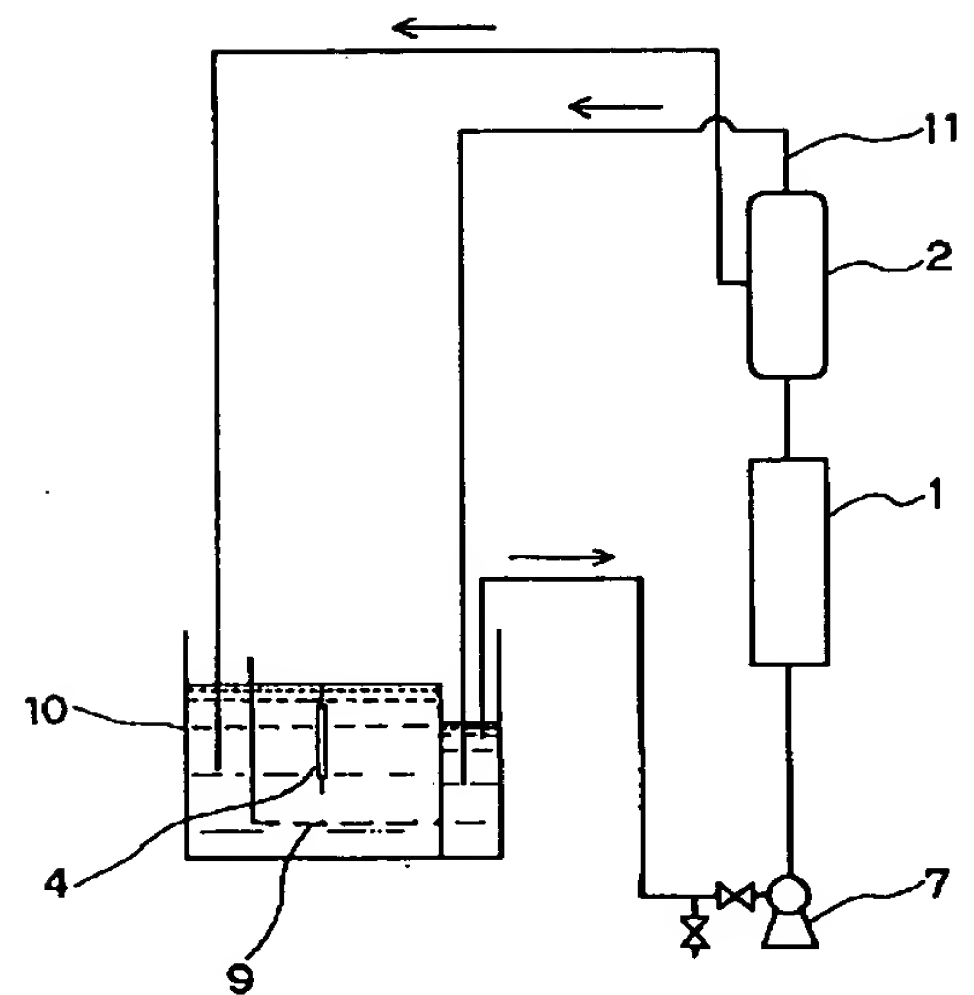
- 1 プレフィルター
- 2 正フィルター
- 3 ノズル
- 4 基板

(5)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5  
H 0 1 L 21/316

識別記号 庁内整理番号  
U 8518-4M

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 竹村 和夫  
大阪府中央区道修町三丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内  
(72) 発明者 立野 稔夫  
大阪府中央区高麗橋二丁目6番10号 森田  
化学工業株式会社内

(72) 発明者 川澤 吉雄  
大阪府中央区高麗橋二丁目6番10号 森田  
化学工業株式会社内  
(72) 発明者 岡田 章嗣  
大阪府中央区高麗橋二丁目6番10号 森田  
化学工業株式会社内